

IFW



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80778

Akira HATAKEYAMA, et al.

Appln. No.: 10/825,420

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: April 16, 2004

For: BLACK MATRIX AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-113613

Date: May 28, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 8 日
Date of Application:

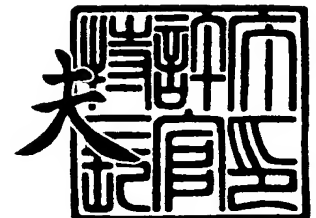
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 3 6 1 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 1 3 6 1 3]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 2 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-05009

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 5/20

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 畠山 晶

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 後藤 英範

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 伊藤 英明

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブラックマトリックス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属微粒子を含有するブラックマトリックスであって、ブラックマトリックス中の該金属微粒子の体積分率が 0.05～0.70 であることを特徴とするブラックマトリックス。

【請求項 2】 金属微粒子の体積分率が 0.10～0.55 であることを特徴とする請求項 1 記載のブラックマトリックス。

【請求項 3】 金属微粒子の体積分率が 0.25～0.50 であることを特徴とする請求項 1 記載のブラックマトリックス。

【請求項 4】 仮支持体上に金属微粒子を含有する感光性塗布液を塗布、乾燥した感光性層を有する感光性記録材料を用い、該感光性層を基板に転写する工程を含むことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のブラックマトリックスの製造方法。

【請求項 5】 金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布、乾燥する工程を含むことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のブラックマトリックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示装置等に用いるカラーフィルターに用いるブラックマトリックス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ブラックマトリックスは、光漏れを防止するためにカラーフィルターの赤、青、緑の画素の周囲に形成される黒色の縁部である。

カラー液晶ディスプレイ等に用いられるカラーフィルターは、透明基板上に着色画素層（R、G、B）が形成され、そして、R、G、B（赤、緑、青）の各着色画素の間隙には、表示コントラスト向上等の目的で、ブラックマトリックスが

形成されている。特に薄膜トランジスター (TFT) を用いたアクティブマトリックス駆動方式の液晶表示素子においては、薄膜トランジスターの光による電流リークに伴う画質の低下を防ぐためにも、ブラックマトリックスには高い遮光性 (光学濃度) が要求される。

【0003】

高い遮光性を有するブラックマトリックスを作成するには、金属を用いることが考えられ、金属微粒子を用いてブラックマトリックスを作成する技術としては、メッキ技術を用いて層中にニッケル微粒子を生成させる技術がすでに開示されている (特許文献1 参照)。

しかし、この方法は、金属イオンを含むメッキ液をから、微粒子を析出させるという煩雑な操作が必要であり、メッキの廃液処理も煩雑で環境負荷も大きいという欠点があった。

【0004】

一方、メッキ技術を用いずにブラックマトリックスを作成する方法が知られている。例えば、金属微粒子の代わりにカーボンブラックを用いてブラックマトリックスを形成する技術がそれである (特許文献2 参照)。

しかし、カーボンブラックは、金属微粒子に比べ単位塗布量あたりの光学濃度が低いため、高い遮光性、光学濃度を確保すると必然的に膜厚が大きくなり、ブラックマトリックス形成後に、赤、青、緑の画素を形成する場合、均一な画素が形成しにくいという欠点があった。

【0005】

更に、メッキ技術を用いてブラックマトリックスを形成する技術としては、クロム等の金属膜を遮光層とする場合には、金属薄膜を蒸着法やスパッタリング法により作製し、該金属薄膜の上にフォトレジストを塗布し、次いでブラックマトリックス用パターンをもつフォトマスクを用いてフォトレジスト層を露光現像し、その後露出した金属薄膜をエッチングし、最後に金属薄膜上のレジスト層を剥離することにより形成する方法が挙げられる (例えば、非特許文献1 を参照)。

この方法は、金属薄膜を用いるため、膜厚が小さくても高い遮光効果が得られる反面、蒸着法やスパッタリング法という真空成膜工程やエッチング工程が必要

となり、コストが高くなるとともに環境に対する負荷も無視できないという問題がある。また、金属膜であるため反射率が高く、強い外光の下では表示コントラストが低いという問題もある。これに対しては低反射クロム膜（金属クロムと酸化クロムの2層からなるもの等）を用いるという手段があるが、更にコストアップとなることは否めない。

【0006】

さらに、金属微粒子を含有するブラックマトリックスは、製造時、高温に晒すことにより、色相や反射率が変化したり、気泡が生ずることがあり、この問題の解決が望まれる。

【0007】

【非特許文献1】

共立出版（株）発行「カラーTF-T液晶ディスプレイ」第218～220頁（1997年4月10日）

【特許文献1】

特開平5-303090号公報

【特許文献2】

特開昭62-9301号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記のごとき問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、薄膜で遮光性能が高く、かつ低コストで製造でき、製造時の熱処理により色相等が変化しないブラックマトリックスを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

斯かる実状に鑑み、本発明者は鋭意研究を行った結果、ブラックマトリックス中の該金属微粒子の体積分率を特定の範囲にすることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成した。なお、この特定の範囲のブラックマトリックスは本発明者が調査した限り従来存在しないものである。

即ち、本発明は次のものを提供するものである。

【0010】

<1>金属微粒子を含有するブラックマトリックスであって、ブラックマトリックス中の該金属微粒子の体積分率が0.05～0.70であることを特徴とするブラックマトリックス。

<2>金属微粒子の体積分率が0.10～0.55であることを特徴とする<1>記載のブラックマトリックス。

<3>金属微粒子の体積分率が0.25～0.50であることを特徴とする<1>記載のブラックマトリックス。

<4>仮支持体上に金属微粒子を含有する感光性塗布液を塗布、乾燥した感光性層を有する感光性記録材料を用い、該感光性層を基板に転写する工程を含むことを特徴とする<1>、<2>又は<3>記載のブラックマトリックスの製造方法。

<5>金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布、乾燥する工程を含むことを特徴とする<1>、<2>又は<3>記載のブラックマトリックスの製造方法。

【0011】**【発明の実施の形態】**

本発明は、金属微粒子を含有するブラックマトリックスであって、ブラックマトリックス中の該金属微粒子の体積分率が0.05～0.70であることを特徴とするブラックマトリックス及びその製法である。

以下、詳細に説明する。

【0012】**[金属微粒子]**

本発明で用いる金属微粒子の金属としては、特に制限は無いが、ニッケル、銀、金、白金、銅又はこれらの合金が好ましいものとして挙げられる。この内、化学的安定性、コストの面から銀が好ましい。

本発明で用いる金属微粒子は、均一な組成でも、不均一な組成でもよい。不均一な組成の例としては、表面に内部と異なる組成のコーティング層を設けたものを挙げることができる。また、本発明で用いる金属微粒子の形状は特に制限はなく、球形、不定形、板状、立方体、正八面体、柱状等の種々の形状のものを使用

することができる。

【0013】

本発明で用いる金属微粒子の平均粒径は、1～3000 nmが好ましく、特に、10～250 nmが好ましい。平均粒径が1 nm未満であると、吸収波長が短くなり、3000 nmを超えるものは、色味が出たり、光学濃度が低くなることがあり、好ましくない。

【0014】

本発明で用いる金属微粒子の製造法は特に制限はなく、公知の製造法、例えば、蒸発凝集法、気相還元法等の気相法、液相還元法のような液相等を採用することができる。詳細には、「超微粒子の技術と応用における最新動向 II、住ベテクノリサーチ（株）発行、2002年」に記載されている。

また、例えば、銀微粒子（コロイド銀）の場合は、従来から知られている方法、例えば米国特許第2,688,601号明細書に開示されているゼラチン水溶液中で可溶性銀塩をヒドロキノンによって還元する方法、ドイツ特許第1,096,193号明細書に記載されている難溶性銀塩をヒドラジンによって還元する方法、米国特許第2,921,914号明細書に記載されているタンニン酸により銀に還元する方法のごとく銀イオンを溶液中で化学的に還元する方法や、特開平5-134358号公報に記載されている無電解メッキによって銀粒子を形成する方法、バルク金属をヘリウムなどの不活性ガス中で蒸発させ、溶媒でコーロドトラップするガス中蒸発法等の方法を用いることも可能である。

【0015】

【体積分率】

本発明のブラックマトリックスには、金属微粒子以外にバインダーであるポリマーやモノマー、重合開始剤、その他の任意成分が含まれている。ブラックマトリックスの製造中に、これらの成分の一部は、塗布、現像、加熱乾燥等の工程で消失する場合がある。従って、本発明においては、ブラックマトリックスが形成された時点での膜中の金属微粒子の体積分率を「金属微粒子の体積分率」とした。

【0016】

例えば、銀微粒子の場合は、体積分率は下記の式で計算する。

【0017】

銀微粒子の体積分率 = (銀の塗設量 / 10.5) / 膜厚

【0018】

但し、銀の塗設量は g/m^2 で表す。10.5 は g/cm^3 で表した銀の密度である。従って、(銀の塗設量 / 10.5) の値は、銀を均一な膜として塗設した場合の厚みを μm 単位で表した値と一致する。また膜厚は μm で表す。

【0019】

本発明は、ブラックマトリックス中の該金属微粒子の体積分率が 0.05 ~ 0.70 であることを特徴するが、この体積分率は 0.10 ~ 0.55 が好ましく、特に 0.25 ~ 0.50 が好ましい。この体積分率が 0.05 未満であるとブラックマトリックスの厚みが大きくなりすぎ、後に形成する赤、青、緑の画素が不均一になるという欠点があり、0.70 を超えると高温で保存したときに色相変化が生じ好ましくない。

【0020】

本発明のブラックマトリックスは、金属微粒子含有塗布液を基板に塗布し、乾燥する方法、又は、仮支持体上に金属微粒子含有塗布液を塗布、乾燥した感光性を有する記録材料を用い、該感光性層を基板に転写する方法等により製造することができる。

【0021】

(金属微粒子含有塗布液)

本発明に用いる金属微粒子含有塗布液は、金属微粒子を含有し、さらにバインダーとなるポリマー、溶媒等を含有してもよい。

【0022】

本発明で用いるポリマーとしては、保護コロイド性のあるものが好ましく、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアルキルアミン、ポリアクリル酸の部分アルキルエステル等が挙げられる他、「顔料の事典（伊藤征司郎編、(株)朝倉書院発行 2000年）」に記載されているものが挙げられる。

ポリマーの使用量は、塗布液中、3～50重量%が好ましく、特に10～30重量%が好ましい。

【0023】

[溶媒]

溶媒としては、公知の有機溶媒を用いることができる。特に好ましい有機溶媒としては、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、MEK、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。また、水も溶媒として好ましい。これらの溶媒は必要に応じて混合して用いてもよい。

【0024】

[基板]

基板は液晶表示装置等に用いられるガラス基板が好ましい。ガラス基板としては、ソーダガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス等の公知のガラスを用いたガラス基板を用いることができる。基板の厚さは0.5～3mmが好ましく、0.6～2mm程度がより好ましい。ガラス基板については、例えば「液晶ディスプレイ工学入門（鈴木ハナニ著、日刊工業新聞社発行（1998年））」に記載されているものを使用することができる。

【0025】

(感光性を有する金属微粒子含有塗布液)

本発明における金属微粒子を含有する塗布液は感光性を持たせることもできる。感光性を付与するためには、感光性樹脂組成物が添加される。感光性樹脂組成物としては特開平10-160926号公報の段落0016ないし段落0022及び0029に記載のものをを用いる。

また、前記銀コロイドのように金属微粒子を水分散物として用いる場合には、前記感光性樹脂組成物としては水系のものが必要である。このような感光性樹脂組成物としては特開平8-271727号公報の段落0015ないし0023に記載のもの、その他、市販のものとしては例えば、東洋合成工業（株）製の「SPP-M20」等が挙げられる。

【0026】

ブラックマトリックス製造方法

本発明方法は、金属微粒子を含有する塗布液を基板に塗布し、乾燥する工程を含む。

ブラックマトリックスのパターン形成方法は、特に制限はない。以下にパターン形成方法の例を挙げる。

- ①金属微粒子を含有する感光性塗布液を基板に塗布して遮光層（金属微粒子含有層）を形成した後、露光現像によりパターン以外の遮光層を除去することによりパターン形成を行なう方法。
- ②金属微粒子を含有する非感光性塗布液を基板に塗布して遮光層を形成した後、この上に感光性レジスト液を塗布してレジスト層を形成する。次いで、露光、現像によりレジスト層にパターンを形成した後、このパターンに応じて下の遮光層の非パターン部を溶解し、該遮光層にパターンを形成する。最後にレジスト層を除去してブラックマトリックスを形成する方法。
- ③予め、基板上のパターン以外の部分に塗布層を形成しておく。この上に金属微粒子含有する非感光性塗布液を塗布して、遮光層を形成する。次いで始めに形成した塗布層を上の遮光層とともに除去する方法。

【0027】

本発明において、基板への塗布方法は、特に限定されず、例えば、特開平5-224011号公報記載のスピンコート法、カーテンコート法、エクストルージョン法、特開平9-323472号公報記載のダイコート法等を用いることができる。

スピンコート法は回転する基板の上に塗布液を落下させて、遠心力で液を広げて塗布する方法である。

カーテンコート法は、別名フローコート法とも呼ばれる、スロットオリフィス塗布方式の一種である。この方式はスリットから塗布液をカーテン状に落下させて、これを基板に塗布する方法である。スリット又は基板が水平方向に移動して、塗布液が均一な薄層になって基板の上に広がる仕組みになっている。

エクストルージョン法は、押出コート法とも言われる方式でスリットから押し出された塗布液が直接、移動する基板の上に広げられる塗布方式である。

以上の塗布方式の詳細については、例えば「コーティング技術（原崎勇次監修

、(株)総合技術センター発行、昭和58年)」に記載されている。

【0028】

露光に使用される光源は、遮光性の感光性樹脂層の感光性に応じて選択される。例えば、超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー等の公知の光源を使用することができる。特開平6-59119号公報に記載のよう、400nm以上の波長の光透過率が2%以下である光学フィルター等を併用しても良い。

【0029】

現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、さらに、水と混和性の有機溶剤を少量添加したものを用いても良い。適当なアルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類(例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)、アルカリ金属炭酸塩類(例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム)、アルカリ金属重炭酸塩類(例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム)、アルカリ金属ケイ酸塩類(例、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム)、アルカリ金属メタケイ酸塩類(例、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム)、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類(例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド)または磷酸三ナトリウムを挙げることができる。アルカリ性物質の濃度は、0.01重量%~30重量%であり、pHは8~14が好ましい。本発明の遮光性の感光性樹脂層の酸化等の性質に応じて例えば、現像液のpH等を変化させて、本発明の膜状脱離による現像を行な得るように調整することができる。

【0030】

上記水と混和性のある適当な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドン

を挙げることができる。水と混和性の有機溶剤の濃度は、0.1～30重量%が一般的である。

【0031】

現像液には、さらに公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0.01～10重量%が好ましい。

【0032】

現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。遮光性の感光性樹脂組成物層の未硬化部分を固形状（好ましくは膜状）で除去するには、現像液中で回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法、あるいは現像液を噴霧した際の噴霧圧を利用する方法が好ましい。現像液の温度は、通常室温付近から40℃の範囲が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

【0033】

乾燥工程

現像工程の後、加熱乾燥処理が行なわれる。即ち、露光により光硬化した樹脂層（以下、光硬化層と称する）を有する支持体を、電気炉、乾燥器等の中で加熱するか、または光硬化層に赤外線ランプを照射して加熱する。加熱の温度及び時間は、使用した重合性組成物の組成や形成された層の厚みに依存するが、一般に、十分な耐溶剤性、耐アルカリ性を獲得するのに、約120℃から約250℃の範囲で約10分から約300分間加熱することが好ましい。

【0034】

（転写を用いる方法）

本発明のブラックマトリックスは、仮支持体上に金属微粒子含有塗布液を塗布、乾燥した感光性層を有する記録材料（以下、「感光性転写材料」ということがある）を用い、該感光性層を基板に転写する方法によっても製造することができる。

感光性転写材料は、仮支持体に感光性を有する金属微粒子含有塗布液からの感光性遮光層を設けたものである。感光性遮光層の膜厚は0.3～2.0 μm 程度が好ましい。

仮支持体は、化学的および熱的に安定であって、また可撓性の物質で構成されることが好ましい。具体的にはテフロン（R）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄いシートもしくはこれらの積層物が好ましい。また、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層を設ける場合には、これとの剥離性が良好なことが好ましい。支持体の厚さは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が適当であり、特に $20 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0035】

また、仮支持体と感光性遮光層の間に、アルカリ可溶性中間層を設けることが好ましい。

（アルカリ可溶性中間層）

中間層を構成する樹脂としては上述のアルカリ可溶性であれば特に制限はない。このような樹脂の例としては、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリルアミド系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ゼラチン、ビニルエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの共重合体を挙げることができる。また、ポリエステルのように通常はアルカリ可溶性でない樹脂にカルボキシル基やスルホン酸基を持つモノマーを共重合してアルカリ可溶性にした樹脂も用いることができる。

これらの中で好ましいものはポリビニルアルコールである。ポリビニルアルコールとしては鹸化度が80%以上のものが好ましく、83～98%のものがさらに好ましい。

【0036】

中間層を構成する樹脂は2種類以上を混合して使用することが好ましく、特にポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとを混合して使用することが好ましい。両者の質量比はポリビニルピロリドン／ポリビニルアルコール＝1／99～75／25が好ましく、さらに好ましくは10／90～50／50の範囲内である。上記質量比が1／99未満であると中間層の面状の悪化や、中間層上に塗設する感光性樹脂層との密着不良といった問題が生じる場合がある。また、上記質量比が75／25を超えると中間層の酸素遮断性が低下して感度が低下する場

合がある。

【0037】

中間層には必要に応じて界面活性剤などの各種添加剤を添加してもよい。

中間層の厚みは0.1～5 μm が好ましく、0.5～3 μm の範囲内がさらに好ましい。上記厚みが0.1 μm 未満であると酸素遮断性が低下する場合があります、上記厚みが5 μm を超えると現像時の中間層除去時間が増大してしまう。

【0038】

中間層の塗布溶媒としては上記の樹脂を溶解することができれば特にその他の限定はないが、水を用いるのが好ましく、水に上述の水混和性有機溶剤を混合した混合溶媒も好ましい。中間層の塗布溶媒として好ましい具体例としては、次のようなものがある。水、水／メタノール＝90／10、水／メタノール70／30、水／メタノール＝55／45、水／エタノール＝70／30、水／1-プロパノール＝70／30、水／アセトン＝90／10、水／メチルエチルケトン＝95／5である。これらの比は質量比を表わす。

【0039】

感光性転写材料は、前記のごとき金属微粒子含有塗布液からの感光性遮光層を設けているため、これからは、薄膜でかつ光学濃度が高い遮光層を備えたブラックマトリックスを作製することができる。

【0040】

本発明のブラックマトリックスは、遮光層の膜厚1 μm あたりの光学濃度を1以上とすることが好ましい。本発明のブラックマトリックスは、金属微粒子を含有する塗布液を用いて作製される遮光層を有する。前記遮光層の膜厚は0.3～2.0 μm 程度が好ましい。本発明により得られるブラックマトリックスにおける遮光層は金属微粒子を分散させたものであるため、前記のごとき薄膜でも十分な光学濃度を有する。

【0041】

本発明においては、遮光層の形成後、露光前に遮光層の上に保護層を設ける工程を入れてもよい。保護層は、露光時に酸素を遮断して、感度を高めるために設ける。このため、酸素遮断性の樹脂、例えばポリビニルアルコールを主体とした

層であることが好ましい。なお、この層は、ブラックマトリックス形成後は不要であるので、現像により除去する。

【0042】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

実施例 1

〔銀微粒子の作成〕

（銀分散スラリーの製造）

ゼラチン 112 g に、蒸留水 3,488 g を添加し、そして得られた混合物を約 47℃ まで加熱してゼラチンを溶解した。これに、酢酸カルシウム 4.0 g 及びホウ化水素カリウム 2.0 g を添加した。その直後に、蒸留水 1.0 L に溶解した硝酸銀 6.0 g を、急速に攪拌しながら添加した。蒸留水を添加して、最終重量を 5.0 kg に調整した。次いで生成物をゲル化温度近くまで冷却し、そして小さな穴を通過させて冷却した水の中へ入れ、それにより非常に微細なヌードルを形成した。これらのヌードルを、現場で青色銀を生成するための増幅触媒として供給した。便宜上及びヌードルが溶融塊を形成するのを防ぐために、水を用いてヌードルを希釈して水 1 対ヌードル 3 にした。

ホウ化水素還元銀核 650 g に、蒸留水 81 g に溶解したモノスルホン酸ヒドロキノンカリウム 6.5 g 及び KCl 0.29 g を添加した。ヌードルスラリーを約 6℃ まで冷却した。別々の容器に、以下の 2 種の溶液 A 及び B を製造した。

【0044】

A 19.5 g 亜硫酸ナトリウム（無水）

0.98 g 重亜硫酸ナトリウム（無水）

122.0 g 蒸留水

B 9.75 g 硝酸銀 122.0 g 蒸留水溶液

【0045】

A及びBを混合して、攪拌を続けると消失する白色沈殿を形成させた。次いで直ちに、この混合物を短時間で（5分間以内）急速に攪拌しながらヌードルスラリーに添加した。温度を10℃に維持し、そしてすべての可溶性銀塩が核の上に還元されるまで、約80分間増幅を進行させた。得られた青色スラリー粒子を、ナイロンメッシュバック中でスラリーを介して水道水を通過させ、そして約30分間洗浄水がバックを通過するようにして洗浄したので、すべての塩を洗い流せた。ゲルスラリーに分散させた洗浄した青色銀を、溶融した場合に1.5重量%の濃度の銀を有する青色銀分散体を得るように、生成物の重量が412gになるまで水気を切った。

【0046】

（銀微粒子の作成）

上記の如くして得られた銀分散スラリー5000gに、分散剤（ラピゾールB-90、日本油脂（株）製）25gとパパイン5重量%水溶液1000gを添加し、37℃で24時間保存した。この液を2000rpmで5分間遠心分離し、銀微粒子を沈降させた。上澄みを棄てた後、蒸留水で洗浄して酵素で分解されたゼラチン分解物を除去した。次いで銀微粒子沈降物をメチルアルコールで洗浄してから乾燥させた。約85gの銀微粒子の凝集物が得られた。この凝集物73.5gと分散剤（ソルスパース20000、アビシア（株）製）1.05g、メチルエチルケトン16.4gを混合した。これに2mmガラスビーズ100gを混合してペイントシェーカーで3時間分散して銀微粒子分散液A-1を得た。

【0047】

（遮光層塗布液の作成）

銀微粒子分散液A-1に下記のものを添加、混合して遮光層塗布液とした。

銀微粒子分散液A-1	40.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	40.0g
メチルエチルケトン	37.6g
界面活性剤（F176PF、20%）	0.2g
ヒドロキノンモノメチルエーテル	0.001g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	表1、2の体積分率になる量

ビス [4- [N- [4- (4,6-ビストリクロロメチル- s- トリアジン- 2-
-イル) フェニル] カルバモイル] フェニル] セバケート 0.1 g

【0048】

(保護層塗布液の作成)

ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、PVA205) 3.0 g

ポリビニルピロリドン (GAFコーポレーション (株) 製 PVP-K30)
1.3 g

蒸留水 50.7 g

メチルアルコール 45.0 g

上記成分を混合し、保護層塗布液を得た。

【0049】

(塗布液の塗布)

ガラス基板上に、スピンコーターを用いて光学濃度が3.6になるように上記遮光層塗布液を塗布して、100℃で5分間乾燥した。次いで、この上にスピンコーターを用いて、上記保護層塗布液を乾燥膜厚が1.5 μm になるように塗布して100℃5分間乾燥した。

【0050】

(露光、現像)

超高圧水銀灯を用いて、塗布面側から70 mJ/cm^2 の露光を行った。次いで、現像処理液TCD (富士写真フィルム (株) 製 アルカリ現像液) で現像処理 (33℃、20秒) してブラックマトリックスを得た。

【0051】

得られたブラックマトリックスを以下の様に測定評価した。

(膜厚測定)

膜厚は次の方法で測定した。遮光層を塗布した試料に超高圧水銀灯を用いて塗布面側から70 mJ/cm^2 の露光を行い、この試料の膜厚を触針式表面粗さ計P-1 (TENKOP社製) を用いて測定した。

【0052】

(体積分率の測定)

まず、下記の方法で銀微粒子の塗設量を測定した。

感光層を塗布した試料に超高圧水銀灯を用いて塗布面側から 70 mJ/cm^2 の露光を行ない、この試料の銀塗設量を蛍光 X 線装置 3 3 7 0 E ((株) 理学製) を用いて測定した。

この測定値と、上記 (膜厚測定) で測定した膜厚を用いて、前述の方法で体積分率を計算した。

【 0 0 5 3 】

(光学濃度の測定)

膜の光学濃度は以下の方法で測定した。ガラス基板上に塗設された遮光層に超高圧水銀灯を用いて塗布面側から 500 mJ/cm^2 の露光を行う。次いでこの光学濃度をマクベス濃度計 (マクベス社製 TD-904) を用いて測定する (OD)。別途ガラス基板の光学濃度を同様の方法で測定する (OD_0)。OD から OD_0 を差し引いた値を膜の光学濃度とした。

なお、すべての試料の光学濃度は 3. 6 になるよう調製した。

【 0 0 5 4 】

(青、赤、緑色画素の形成と画素の気泡の評価)

ブラックマトリックスを形成したガラス基板の上に公開特許公報 2 0 0 2 - 4 3 4 1 1 2 7 号明細書の実施例 - 1 の試料 R 1、G 1、B 1 を用いて各色の画素を形成した。画素形成の方法についてもこの公報記載の方法を用いた。

ブラックマトリックスの凹凸の上に各色の画素を形成するので、ガラス基板と各色画素の間に気泡が入る場合がある。この気泡発生程度を下記の方法で測定した。

このガラス基板の 3 色の画素各 1 0 0 個ずつ、合計 3 0 0 個の画素について光学顕微鏡を用いて目視で気泡の数を数えた。

【 0 0 5 5 】

(加熱によるブラックマトリックスの色相変化)

ブラックマトリックスを形成したガラス基板を 220°C で 2 時間熱処理する前後のブラックマトリックスの色相の変化を目視で評価した。

全く変化が見られないもの

A

ごく僅かに金属光沢があるもの B
僅かな金属光沢があるが、実用上許容されるもの C
実用使用で傷害になる程度の金属光沢があるもの D
完全な金属光沢があるもの E
この中で実用上許容されるのは、A～Cのものである。
以上の結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

試料No	感光層膜厚(μm)	体積分率	光学濃度	気泡(個)	色相変化
比較例1-1	2.9	0.02	3.6	50以上	A
実施例1-1	0.80	0.08	3.6	12	A
実施例1-2	0.35	0.21	3.6	2	A
実施例1-3	0.18	0.39	3.6	0	A
実施例1-4	0.13	0.52	3.6	0	B
実施例1-5	0.11	0.63	3.6	0	C
比較例1-2	0.10	0.73	3.6	0	E

【0057】

実施例 2

(遮光層塗布液の作成)

実施例 1 と同じである。

(中間層塗布液の作成)

実施例 1 の (保護層塗布液の作成) と同じである。

(熱可塑性樹脂層の調製)

メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝54／12／5／29の共重合体（組成比はモル比を示す、数平均分子量＝8万） 58部

スチレン／アクリル酸＝70／30の共重合体（数平均分子量＝7000） 136部

ビスフェノールAにオクタエチレングリコールモノメタクリレートを2等量脱水縮合した化合物（可塑剤：新中村化学（株）製、BPE-500） 90部

フッ素系界面活性剤（大日本インキ化学工業（株）製メガファックF176PF） 1部

メチルエチルケトン 541部

1-メトキシ-2-プロパノール 63部

メチルアルコール 111部

以上を混合して熱可塑性樹脂層塗布液とした。

【0058】

(転写材料の作成)

2軸延伸した75 μ mの厚みのポリエチレンテレフタレート支持体にスライドコーターを用いて厚みが15 μ mになるように熱可塑性樹脂層塗布液を塗布して100℃で5分間乾燥した。次いで、この上に中間層塗布液を乾燥膜厚が1.5 μ mになるように塗布して100℃で5分間乾燥した。更に、この上に遮光層塗布液を光学濃度が3.6になるように塗布して100℃で5分間乾燥した。

【0059】

(感光材料の作成)

ガラス基板と遮光層が接触するようにガラス基板と転写材料を重ね合せ、ラミネーター（大阪ラミネーター（株）製VP-II）を用いて両者を貼り合わせた。ラミネーション条件は圧力0.8Kg/cm²、温度130℃であった。その後、ポリエチレンテレフタレート支持体を剥離した。

【 0 0 6 0 】

(ブラックマトリックスの作成)

超高压水銀灯を用いて塗布面側から $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光を行った。次いで、以下の現像処理を行ない、ブラックマトリックスを得た。

- ①現像処理液 T P D (富士写真フイルム (株) 製のアルカリ現像液) 現像処理 (30°C 、40 秒)、
- ②現像処理液 T C D (富士写真フイルム (株) 製のアルカリ現像液) 現像処理 (33°C 、20 秒)、
- ③現像処理液 T C D (富士写真フイルム (株) 製のアルカリ現像液) 現像処理 (33°C 、20 秒)

この試料についても実施例 1 と同様の評価を行った。

結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

試料No	感光層膜厚(μm)	体積分率	光学濃度	気泡(個)	色相変化
比較例2-1	3.1	0.02	3.6	50以上	A
実施例2-1	0.88	0.07	3.6	8	A
実施例2-2	0.28	0.23	3.6	3	A
実施例2-3	0.19	0.39	3.6	0	A
実施例2-4	0.13	0.53	3.6	0	B
実施例2-5	0.12	0.61	3.6	0	C
比較例2-2	0.11	0.73	3.6	0	E

【0062】

比較例 1

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの添加量を変えて銀微粒子の体積分率を表1のように変えた以外は実施例1と同様にして比較例1のブラックマトリックスを得た。このものの評価を表1に示す。

【0063】

比較例 2

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの添加量を変えて銀微粒子の体積分率を表 2 のように変えた以外は実施例 2 と同様にして比較例 2 のブラックマトリックスを得た。このものの評価を表 2 に示す。

【 0 0 6 4 】**【発明の効果】**

本発明により、薄膜で遮光性能が高く、かつ低コストで製造でき、製造時の熱処理により色相等が変化しないブラックマトリックスを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄膜で遮光性能が高く、かつ低コストで製造でき、製造時の熱処理により色相等が変化しないブラックマトリックスを提供すること。

【解決手段】 金属微粒子を含有するブラックマトリックスであって、ブラックマトリックス中の該金属微粒子の体積分率が 0. 0 5 ~ 0. 7 0 であることを特徴とするブラックマトリックス。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 3 6 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社